

GCMS 法测定煤基合成轻质汽油中 4 种金属防爆剂含量

GCMS-306

摘要： 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪建立了分析煤基合成轻质汽油中四种金属防爆剂（四乙基铅、二茂铁、甲基环戊二烯三羰基锰（MMT）以及环戊二烯三羰基锰（CMT））的方法。采用己二酸二乙酯作为内标，内标法定量，四种金属防爆剂在 0.05~10 mg/L 的浓度范围内（四乙基铅浓度在 0.05~2 mg/L）线性良好，相关系数 R^2 均在 0.999 以上。利用高、中、低点不同浓度对重复性以及加标回收进行考察，其峰面积比 RSD% 均小于 10%，加标回收率均在为 97%~104% 之间。该方法不需要进行样品前处理，具有操作简单、准确高效的特点，是煤基合成轻质汽油中金属防爆剂测定的理想分析方法。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 煤基合成 汽油 金属防爆剂

随着汽车保有量的逐年增加，车用汽油的需求日益增大。在常规汽油中加入适量的四乙基铅、二茂铁、CMT 和 MMT，能起到降低或消除防震的效果，但二茂铁和四乙基铅会在发动机内部产生金属沉淀物，造成发动机磨损；CMT 和 MMT 的毒性较大，会对环境和人体造成不利影响，且金属颗粒的累积会导致氧传感器和三元催化器中毒、火花塞失火等故障，使用时需严格限制其含量。

GB 17930 规定车用汽油汇总不得添加铅和铁，且

锰的检出量不高于 0.0020 g/L (国 V)。目前检测方法只是针对车用汽油中总金属（锰、铁和铅）含量的测定，轻质油中无论是总金属含量，还是二茂铁、四乙基铅、CMT 和 MMT 添加量测定的研究均为见有较多报道。

本文使用 PONA 毛细管色谱柱分离轻质汽油中四种金属防爆剂，较好的实现了轻烃和芳烃（ C_3-C_{12} ）组分与四种防爆剂的分离。该方法直接进样且准确、简单、高效、是诊断轻质油中四种金属防爆剂的有利技术依据，可用于调和轻质油产品质量的风险监控。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：HP-PONA (50 m×0.2 mm×0.25 μm)

柱温程序：50°C (5 min) _10°C /min _150°C (5 min)_2°C /min_180°C _50°C /min _ 280°C (3 min)

进样口温度：300°C

离子化方式：EI

流速控制方式：恒线速度方式

离子源温度：230°C

线速度：22 cm/sec

色谱质谱接口温度：280°C

进样方式：分流进样

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

分流比：30:1

采集模式：定性采用 Scan (50-500 amu), 定量采用 SIM,

进样量：1 μL

化合物出峰时间及离子碎片见表 1。

■ 样品前处理

样品直接吸取 1 μL 经 GCMS 分析。

表 1 化合物名称、保留时间、CAS 号及选择离子

No.	化合物名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)
1	四乙基铅	78-00-2	23.266	237
2	环戊二烯三羰基锰	12079-65-1	24.292	204
3	甲基环戊二烯三羰基锰	12108-13-3	26.450	218
4	二茂铁	102-54-5	30.267	186
5	己二酸二乙酯 (内标)	141-28-6	31.117	157

■ 结果与讨论

3.1 标样色谱图

标准溶液色谱图见图 1，各物质出峰时间详见表 1。

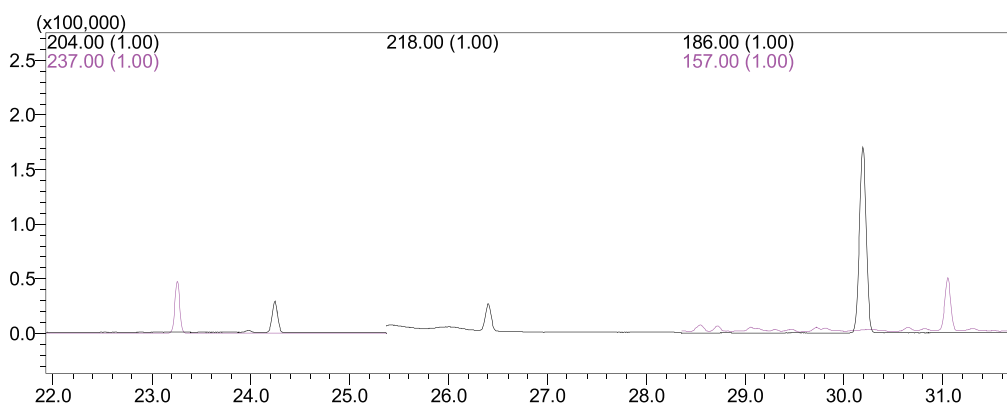
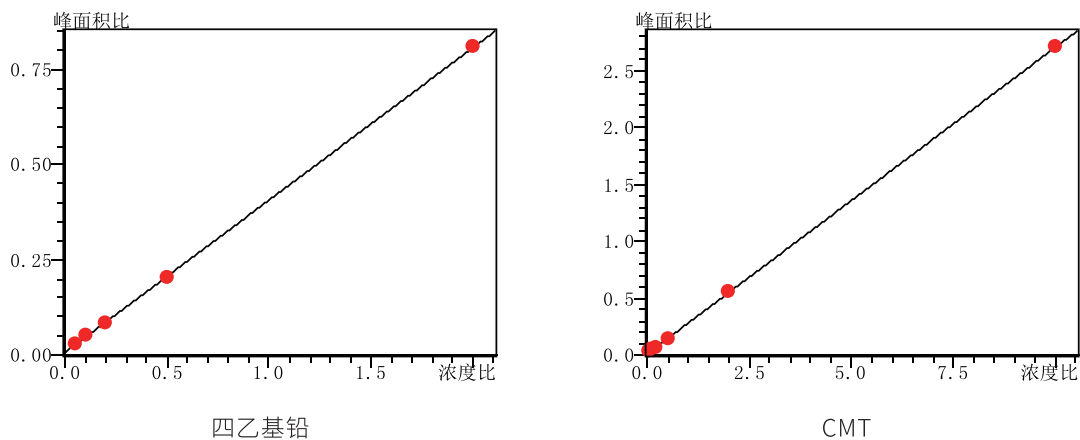


图 1 4 种金属防爆剂标准溶液色谱图 (2 mg/L)

3.2 标准曲线及检出限

采用空白汽油 (不含 4 种金属防爆剂) 做为溶剂，分别配制浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、2、10 mg/L 的混合标准溶液 (四乙基铅浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、2 mg/L)，加入一定量的己二酸二乙酯作为内标，取 1 μ L 进样，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标绘制标准曲线，4 种防爆剂的标准曲线如图 2 所示，线性方程及相关系数见表 2。



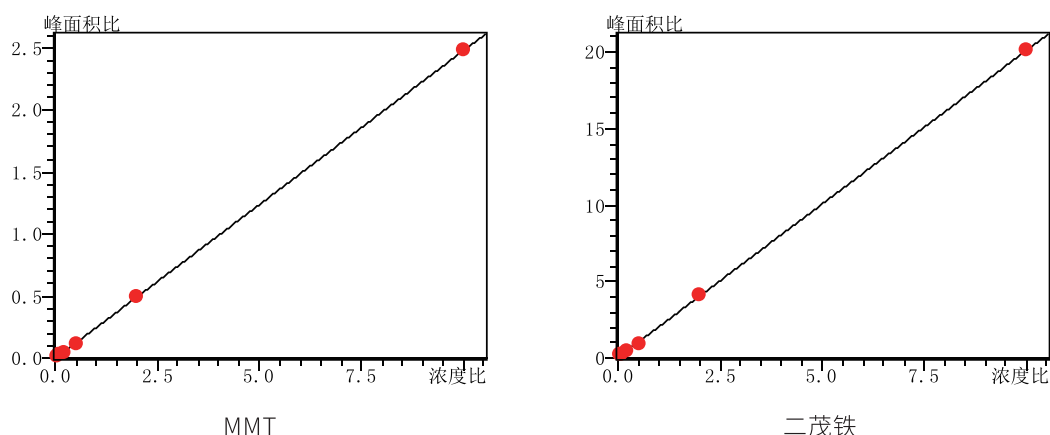


图 2 4 种金属防爆剂的标准曲线

表 2 4 种防爆剂的线性方程及相关系数

化合物名称	线性方程	相关系数 (R ²)
四乙基铅	Y=0.3991X+0.0097	0.9997
环戊二烯三羰基锰	Y=0.2696X+0.0109	0.99995
甲基环戊二烯三羰基锰	Y=0.2479X+0.0017	0.99993
二茂铁	Y=2.0038X+0.0631	0.99996

3.3 方法检出限、测定下限

按照《HJ168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则》检出限及测定下限（4 倍检出限）的计算方法，对 0.05 和 0.1 mg/L 的标准样品重复进行 8 次，其方法检出限和测定下限结果见表 3 所示。

表 3 4 种防爆剂的检出限及最低测定下限计算

平行次数	四乙基铅		CMT		MMT		二茂铁	
	0.05 mg/L	0.1 mg/L	0.05 mg/L	0.1 mg/L	0.1 mg/L	0.2 mg/L	0.05 mg/L	0.1 mg/L
1	0.043	0.102	0.054	0.108	0.118	0.211	0.056	0.104
2	0.044	0.100	0.049	0.104	0.112	0.204	0.055	0.106
3	0.043	0.102	0.051	0.116	0.085	0.198	0.055	0.106
4	0.044	0.102	0.055	0.111	0.107	0.199	0.056	0.106
5	0.044	0.100	0.057	0.116	0.115	0.198	0.056	0.106
6	0.042	0.100	0.050	0.111	0.115	0.201	0.056	0.106
7	0.045	0.102	0.066	0.108	0.112	0.207	0.057	0.106
8	0.043	0.103	0.052	0.108	0.122	0.220	0.056	0.105
平均值	0.044	0.101	0.054	0.110	0.111	0.205	0.056	0.106
MDL (mg/L)	0.0032		0.0145		0.0290		0.0021	
测定下限 (mg/L)	0.0128		0.0581		0.1160		0.0083	

从表 3 可以得出：四乙基铅的最低检出限为 0.0032 mg/L，其测定下限根据 4 倍检出限计算为 0.0128 mg/L；CMT 的最低检出限为 0.0145 mg/L，测定下限为 0.0581 mg/L；MMT 的最低检出限为 0.0290 mg/L，测定下限为 0.1160 mg/L；二茂铁的最低检出限为 0.0021 mg/L，测定下限为 0.0083 mg/L。

3.4 方法精密度、准确度测定

对四种金属防爆剂的精密度和准确度进行测定，精密度用相对标准偏差表示，准确度用相对误差表示，依次重复测定高、中、低三个含不同浓度的样品 8 次，结果见表 4 所示。

表 4 4 种金属防爆剂精密度及准确度结果

平行 编号	四乙基铅			CMT			MMT			二茂铁		
	0.1 mg/L	0.5 mg/L	2 mg/L	0.1 mg/L	0.5 mg/L	2 mg/L	0.1 mg/L	0.5 mg/L	2 mg/L	0.1 mg/L	0.5 mg/L	2 mg/L
1	0.111	0.492	1.997	0.116	0.459	2.011	0.123	0.417	2.021	0.111	0.460	2.008
2	0.110	0.488	2.001	0.111	0.460	1.996	0.117	0.461	2.011	0.112	0.459	2.006
3	0.112	0.488	1.998	0.124	0.462	2.008	0.090	0.452	2.013	0.112	0.460	2.005
4	0.111	0.489	2.003	0.119	0.460	2.009	0.112	0.450	2.008	0.113	0.459	2.009
5	0.110	0.487	1.999	0.124	0.454	2.005	0.120	0.436	1.997	0.113	0.458	2.003
6	0.110	0.487	2.005	0.119	0.459	2.007	0.120	0.448	2.024	0.112	0.456	2.013
7	0.111	0.487	2.004	0.116	0.454	2.006	0.117	0.434	2.004	0.113	0.459	2.006
8	0.112	0.490	2.015	0.116	0.454	2.022	0.127	0.433	2.029	0.112	0.460	2.022
平均值	0.111	0.489	2.003	0.118	0.458	2.008	0.116	0.441	2.013	0.112	0.459	2.009
相对误差 (%)	10.875	-2.300	0.138	18.125	-8.450	0.400	15.750	-11.725	0.669	12.250	-8.225	0.450
相对标准 偏差 (%)	0.753	0.363	0.286	3.716	0.708	0.359	9.772	3.162	0.533	0.630	0.296	0.301

从表 4 可以看出，4 种金属防爆剂的相对误差在各浓度内均小于 18.5%，相对标准偏差均小于 10%，表明方法有很好地精密度和准确度。

3.4 实际样品加标回收

分别在空白汽油中加入一定量的标准品，平行测定 8 次，其加标回收率如表 5 所示。从表 5 可以看出，各物质的回收率均在 97%~104%。

表 5 4 种金属防爆剂样品加标回收结果

平行 编号	四乙基铅			CMT			MMT			二茂铁		
	0.2 mg/L	0.5 mg/L	2 mg/L	0.2 mg/L	2 mg/L	10 mg/L	0.2 mg/L	2 mg/L	10 mg/L	0.2 mg/L	2 mg/L	10 mg/L
1	0.192	0.492	1.997	0.209	2.011	10.019	0.216	2.021	10.015	0.207	2.008	10.036
2	0.194	0.488	2.001	0.206	1.996	9.997	0.209	2.011	10.012	0.207	2.006	9.998
3	0.194	0.488	1.998	0.205	2.008	10.004	0.203	2.013	10.001	0.207	2.005	10.007
4	0.194	0.489	2.003	0.203	2.009	10.014	0.204	2.008	9.995	0.206	2.009	9.984
5	0.193	0.487	1.999	0.209	2.005	9.968	0.203	1.997	9.990	0.206	2.003	9.999
6	0.194	0.487	2.005	0.209	2.007	9.989	0.206	2.024	9.981	0.206	2.013	9.979
7	0.192	0.487	2.004	0.211	2.006	10.006	0.212	2.004	10.008	0.206	2.006	10.008
8	0.203	0.490	2.015	0.185	2.022	10.005	0.225	2.029	9.995	0.213	2.022	9.990
平均值	0.195	0.489	2.003	0.205	2.008	10.000	0.210	2.013	10.000	0.207	2.009	10.000
回收率 (%)	97.25	97.70	100.14	102.31	100.40	100.00	104.88	100.67	99.99	103.62	100.45	100.00

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 采用直接进样分析煤基合成轻质汽油中的 4 种金属防爆剂含量的方法，在 0.05~10 mg/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。在高、中、低不同浓度下，4 种金属防爆剂的相对误差在各浓度内均小于 18.5%，相对标准偏差均小于 10%，表明该方法的精密度和准确度良好。对样品进行加标回收测定，在不同加标浓度下，4 种金属防爆剂的回收率在 97%~104% 之间。该方法无需对样品进行前处理，操作简单，定量数据准确可靠，分析周期短，是煤基合成轻质汽油中 4 种金属防爆剂含量测定的快速方法。

岛津应用云

